

# Coating composition and a process for preparing coatings with functional groups

Patent Number: ☐ EP0610831, A3, B1  
Publication date: 1994-08-17  
Inventor(s): KRON JOHANNA DR (DE); SCHOTTNER GERHARD DR (DE); GREIWE KLAUS DR (DE)  
Applicant(s): FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)  
Requested Patent: ☐ DE4303570  
Application Number: EP19940101736 19940204  
Priority Number(s): DE19934303570 19930208  
IPC Classification: C09D183/04 ; C09D183/10  
EC Classification: C09D183/14, C09D183/14  
Equivalents:

## Abstract

The invention relates to a process for the preparation of functional coatings using organofunctional silanes, a metal compound and low-volatility oxides, which comprises a) carrying out a hydrolytic condensation, optionally in the presence of a condensation catalyst and/or of additives, of the following components 1. at least one crosslinkable, organofunctional silane, 2. at least one metal compound, 3. if desired, at least one non-crosslinkable, organofunctional silane, and 4. if desired, one or more low-volatility oxides which are soluble in the reaction medium; b) adding an organic, crosslinkable copolymer to this hydrolytic condensate, and c) applying the coating solution obtained in this way to a substrate, and then curing it.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (LEFT)**



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Offenlegungsschrift  
DE 43 03 570 A1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
B 05 D 7/26  
B 05 D 5/00  
C 09 D 185/00  
C 09 D 183/04  
C 08 G 77/58  
C 08 G 77/60

21 Aktenzeichen: P 43 03 570.1  
22 Anmeldetag: 8. 2. 93  
43 Offenlegungstag: 11. 8. 94

DE 43 03 570 A1

71 Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

74 Vertreter:

Pfenning, J., Dipl.-Ing., 10707 Berlin; Meinig, K.,  
Dipl.-Phys., 80336 München; Butenschön, A.,  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte; Bergmann, J.,  
Dipl.-Ing., Pat.- u. Rechtsanw., 10707 Berlin; Nöth, H.,  
Dipl.-Phys., 80336 München; Hengelhaupt, J.,  
Dipl.-Ing., 01097 Dresden; Kraus, H., Dipl.-Phys.,  
Reitzle, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,  
80336 München

72 Erfinder:

Kron, Johanna, Dr., 8702 Zell, DE; Schottner,  
Gerhard, Dr., 8807 Heilsbronn, DE; Greiwe, Klaus,  
Dr., 8700 Würzburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Beschichtungsmaterial und Verfahren zur Herstellung funktioneller Beschichtungen

- 57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von funktionellen Beschichtungen mit organofunktionellen Silanen einer Metallverbindung und schwerflüchtigen Oxiden, wobei man
- a) eine hydrolytische Kondensation, ggf. in Anwesenheit eines Kondensationskatalysators und/oder von Additiven, von folgenden Komponenten:
    1. mindestens einem vernetzbaren organofunktionellen Silan,
    2. mindestens einer Metallverbindung,
    3. gegebenenfalls mindestens einem nicht vernetzbaren organofunktionellen Silan und
    4. gegebenenfalls einem oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, schwerflüchtigen Oxid durchführt;
  - b) daß man zu diesem hydrolytischen Kondensat ein organisches vernetzbares Präpolymer zugibt und
  - c) die so erhaltene Beschichtungslösung auf ein Substrat aufbringt und anschließend aushärtet.

DE 43 03 570 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung funktioneller Beschichtungen mit organofunktionellen Silanen und einem Beschichtungsmaterial zur Herstellung von beschichteten Substraten.

Thermisch aushärtbare Beschichtungsmaterialien für Kunststoffoberflächen auf Polysiloxan-Basis, die zu verbesserten mechanischen Eigenschaften wie Kratzfestigkeit und Abriebbeständigkeit führen, werden bereits seit längerer Zeit kommerziell genutzt (siehe J. Hennig "Kratzfest beschichtete Kunststoffe" in Kunststoffe 71 (1981), S. 103). Die Anwendung der dort beschriebenen Beschichtungsmaterialien wird jedoch teilweise durch die geringe thermische Beständigkeit der organischen Polymerwerkstoffe eingeschränkt, so daß für thermisch weniger belastbare thermoplastische Kunststoffe, wie beispielsweise ABS, PS PVC, PUR, PE, PP, etc., daher UV-aushärtbare Beschichtungsmaterialien entwickelt wurden (siehe K. Greiwe in "Better Ceramics through chemistry V", Hrsg.: M.J. Hampden-Smith, W.G. Klemperer und C.J. Brinker, "Characterisation of hydrolysed Alkoxysilanes and Zirconiumalkoxides for the development of UV-curable scratch-resistant coatings" in Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 271 (1992), S. 725). Diese UV-aushärtbaren Materialien auf Polysiloxan-Basis sind aufgrund ihrer schnelleren Aushärtung und ihrer geringeren thermischen Belastung für die oben angegebenen Kunststoffe für bestimmte Anwendungsfälle durchaus geeignet, decken jedoch nicht das ganze Anwendungsspektrum für funktionelle Schutzschichten auf Polysiloxan-Basis ab.

Die DE 40 25 215 beschreibt eine alkalistabile und abriebbeständige Beschichtung auf Polysiloxan-Basis. Das Material wird erhalten durch Umsetzung von organischen Epoxiden mit aminofunktionellen Alkoxysilanen. Das Beschichtungsmaterial weist jedoch nur eine geringe Topfzeit aus und muß daher nach der Herstellung relativ schnell eingesetzt werden.

Die DE 38 28 098 A1 beschreibt einen Lack und ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen. Obwohl dieses Verfahren zu Beschichtungen führt, die bezüglich vieler Eigenschaften zufriedenstellende Ergebnisse liefern (z. B. Kratzfestigkeit, Transparenz, gute Primärhaftung auf Substraten), sind diese Beschichtungen für eine Reihe von Anwendungen noch verbesserungsbedürftig.

Die Hauptnachteile dieser Systeme sind die mangelnde dauerhafte Haftung der so hergestellten Beschichtungen auf Substraten sowie eine ungenügende Topfzeit der Lacke.

Bei unterschiedlichen korrosiven Belastungen (vor allem in alkalischen wäßrigen Lösungen) vermindert sich die Haftung derartiger Beschichtungen zusehends bis hin zum vollständigen Ablösen der Schicht, und der Schutz (z. B. Abrieb- und Korrosionsschutz) für das jeweilige Substrat ist somit nicht mehr gewährleistet. Die nach der DE 38 28 098 A1 dargestellten Lacke besitzen eine so geringe Topfzeit, daß sie — will man die beschriebenen guten Eigenschaften erhalten — innerhalb weniger Stunden (max. 8 h) verarbeitet und somit direkt vor Ort hergestellt werden müssen.

Hier setzt die vorliegende Erfindung ein, deren Aufgabe es ist, ausgehend von der DE 38 28 098, ein Beschichtungsmaterial und ein Verfahren zur Herstellung von funktionellen Beschichtungen auf Substraten zur Verfügung zu stellen, das gegenüber den bekannten Beschichtungsmaterialien eine dauernde Haftung auch unter ungünstigen korrosiven Bedingungen aufweist, wobei gleichzeitig gute Kratz- und Abriebfestigkeiten gefordert sind. Das Beschichtungsmaterial soll dabei gleichzeitig eine verlängerte Topfzeit aufweisen, so daß es über einen längeren Zeitraum (bis zu mehreren Wochen) hin verarbeitet werden kann.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt hinsichtlich des Verfahrens durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1, hinsichtlich der beschichteten Substrate durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 11 und in bezug auf das Beschichtungsmaterial durch die Merkmale des Anspruches 12.

Die Unteransprüche geben vorteilhafte Weiterbildungen an.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Substraten, das sich dadurch auszeichnet, daß man in einem ersten Schritt eine hydrolytische Kondensation eines organofunktionellen vernetzbaren Silans der allgemeinen Formel II mit der Verbindung der allgemeinen Formel III, gegebenenfalls in Anwesenheit des organofunktionellen Silans der Formel I, und gegebenenfalls eines oder mehrerer in dem Reaktionsmedium löslicher schwerflüchtiger Oxide durchführt. In einem zweiten Schritt wird dann zu diesem hydrolytischen Kondensat ein vernetzbares organisches Präpolymer des entsprechenden Restes R''' zugegeben. Dieses entstehende Beschichtungsmaterial wird dann in einem weiteren Schritt auf ein Substrat aufgebracht und ausgehärtet.

Erfindungswesentlich dabei ist, daß durch die Verwendung des vernetzbaren organischen Silans der allgemeinen Formel II (Komponente 1) in Verbindung mit dem vernetzbaren Präpolymer eine zusätzliche organische Quervernetzung eintritt. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß diese Quervernetzung dafür verantwortlich ist, daß eine ausgezeichnete Dauerhaftung, auch bei gleichzeitiger korrosiver Einwirkung, erreicht wird. Gleichzeitig wird eine deutliche Verlängerung der Topfzeit erreicht. Nach der bevorzugten Ausführungsform nach Anspruch 2 ist es besonders vorteilhaft, wenn die Metallverbindung der allgemeinen Formel III (Komponente 2) in chelatisierter Form eingesetzt wird. Dadurch wird eine nochmalige wesentliche Verlängerung der Topfzeit möglich. Durch diese Maßnahme bleibt nun das Beschichtungsmaterial selbst über mehrere Wochen verarbeitbar.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist es vorteilhaft, wenn die Viskosität des Beschichtungsmaterials auf einen Wert von 5 bis 50 m Pa · s eingestellt wird. Entscheidend bei dem vorliegenden Verfahren zur Beschichtung von Substraten ist demnach, daß das organofunktionelle Silan der allgemeinen Formel II durch eine zusätzliche organische Quervernetzung mit Hilfe eines rein organischen vernetzbaren Präpolymers vernetzt wird. Für die Quervernetzung sind dabei sowohl der Rest R''' als auch die entsprechenden Substituenten des organofunktionellen Silans der allgemeinen Formel II verantwortlich. Die Quervernetzung kann deshalb von dem Rest R''' oder von dem Substituenten des Restes R''' ausgehen. Bevorzugt ist es, wenn die Vernetzung vom Substituenten ausgeht.

Die Gruppen X in der allgemeinen Formel I und II, die gleich oder verschieden sein können, können Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder  $\text{NR}''_2$  bedeuten, wobei R'' Wasserstoff oder Alkyl ist.

Die Reste R' (nicht vernetzbar), die gleich oder verschieden sein können, sind entweder Alkyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl. Diese Reste können durch O- oder S-Atome oder die Gruppe  $\text{NR}''$  unterbrochen sein und einen oder mehrere nicht vernetzbare Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-Gruppen tragen. Alkylreste sind z. B. geradekettige, verzweigte oder zyklische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Dodecyl, Octadecyl, Cyclohexyl.

Vorzugsweise ist in den Silanen der allgemeinen Formel I der Index  $m = 1$ . Bei höheren Werten von m besteht die Gefahr, daß die Härte des Materials abnimmt, falls zuviel derartiges Silan eingesetzt wird.

Spezielle Beispiele für die organofunktionellen Silane der Formel I sind: Bis-(dimethylamino)methylphenylsilane, Bis-(mono-n-butylamino)dimethylsilane, 2-Chloroethyltrichlorosilane, 2-Chloroethylmethyldichlorosilane, Di-n-Butyldichlorosilane, Diethyldiethoxysilane, Ethyltrimethoxysilane, 8-Bromooctyltrichlorosilane, 3-Bromopropyltrichlorosilane, t-Butyltrichlorosilane, 1-Chloroethyltrichlorosilane, Chloromethyltrichlorosilane, Chlorophenyltrichlorosilane, Cyclohexyltrichlorosilane, Dimethyldichlorosilane, Diphenyldichlorosilane, Ethyldichlorosilane. Besonders bevorzugt sind Phenyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan und Propyltrimethoxysilan. Sämtliche Silane und weitere sind käuflich erwerbbar z. B. bei ABCR GmbH & Co., Postfach 210135, D-7500 Karlsruhe 21.

In den organofunktionellen Silanen der allgemeinen Formel II (Komponente 1) besitzen X und m die vorstehend beschriebene Bedeutung. Der Rest R''' bzw. der Substituent muß grundsätzlich dabei so ausgestaltet sein, daß er für eine Quervernetzung geeignet ist. Der Rest R''' kann dabei sein: Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl, Arylalkynyl oder Alkynylaryl. Diese Reste können wieder wie bei dem organofunktionellen Silan der allgemeinen Formel I durch O- oder S-Atome oder die Gruppe  $\text{NR}''$  unterbrochen sein. Der Rest R''' kann dabei auch einen oder mehrere vernetzbare Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppen tragen.

Spezielle Beispiele für ein vernetzbares organofunktionelles Silan der allgemeinen Formel II sind Vinyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Isocyanatopropyltriethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilane, Vinylethyldichlorosilane, Vinylmethyldiacetoxysilane, Vinylmethyldichlorosilane, Vinylmethyldiethoxysilane, Vinyltriacetoxysilane, Vinyltrichlorosilane, Phenylvinyl-diethoxysilane, Phenylallyldichlorosilane, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane, Methacryloxypropenyltrimethoxysilane, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane. Besonders bevorzugt ist Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan. Diese und weitere Silane sind vom selben Hersteller, wie vorstehend beschrieben, beziehbar.

Erfindungsgemäß verwendbare Metallverbindungen sind insbesondere solche mit der Summenformel  $\text{MeR}_y$  (III), in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acryloxy oder Hydroxy bedeuten. Beispiele für bevorzugte Metalle sind Al, Ti oder Zr, y ist dann entsprechend entweder 3 für Al oder 4. Ganz besonders bevorzugt ist Al. Bevorzugt (Anspruch 2) werden die Metallverbindungen der allgemeinen Formel (III), bevor sie der hydrolytischen Kondensation unterworfen werden, mit einem gängigen Chelatliganden im Verhältnis 1 : 0,5—2 chelatisiert. Als günstig hat sich dabei ein Verhältnis von ca. 1 : 1 erwiesen. Als Chelatliganden kommen alle gängigen Chelatliganden, insbesondere Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester in Frage.

Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Metallverbindungen sind z. B. in der DE 38 28 098, bzw. der 34 07 087 offenbart, die dann mit den entsprechenden Chelatliganden chelatisiert werden.

Anstelle der monomeren Ausgangssilane können gegebenenfalls auch vorkondensierte, im Reaktionsmedium lösliche Oligomere dieser Silane eingesetzt werden; d. h. geradkettige oder zyklische niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z. B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6. Entsprechendes gilt für die Metallkomponente (III). Desweiteren können auch fluoriierte Silane wie in der EP 0 358 011 A2 beschrieben, eingesetzt werden.

Als vierte Komponente können im Reaktionsmedium gegebenenfalls lösliche schwerflüchtige Oxide oder derartige schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen von Elementen der Hauptgruppe Ia bis Va oder deren Nebengruppen IIb, IIIb, Vb bis VIIIb des Periodensystems mit Ausnahme von Aluminium eingesetzt werden. Unter den schwerflüchtigen Oxiden sind  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SnO}_2$  besonders bevorzugt.

Zur Quervernetzung werden dabei Präpolymere eingesetzt, bei denen die reagierenden vernetzbaren Gruppen des Restes R''' und/oder des vernetzbaren Substituenten am Rest R''' mit den reagierenden Gruppen am Präpolymer vernetzbar sind. Hierzu zählen bevorzugt "gleichnamige" Präpolymere. Nach der Erfindung werden unter gleichnamige vernetzbare "Präpolymere" solche verstanden, bei denen die reagierenden Gruppen identisch sind. Im Falle von Epoxygruppen enthaltenden Silanen wird Epoxydharz eingesetzt, im Falle von acrylgruppenhaltigen Silanen werden Acrylate eingesetzt, allgemein werden im Fall von Acryloxygruppenhaltigen Resten Acrylate verwendet. Im Fall von Vinylresten bzw. Resten mit anderen polymerisierbaren Doppelbindungen werden Präpolymere mit vernetzbaren Doppelbindungen eingesetzt.

Die Erfindung umfaßt auch die folgenden Vernetzungsmöglichkeiten:

Mercaptogruppenhaltige Silane und Präpolymere mit vernetzbaren Doppelbindungen,  
Isocyanatgruppenhaltige Silane und Polyole,  
Hydroxygruppenhaltige Silane und Isocyanate,

Aminogruppenhaltige Silane und Epoxidharze.

Teilweise enthalten Mischungen aus Aminogruppenhaltigen Silanen und Epoxidharzen auch Silane mit Aminoalkylresten. Hier kann die Aminogruppe sowohl mit der Epoxyeinheit am Silan als auch mit dem Epoxidharz vernetzen.

Zur Herstellung der Beschichtung werden nun die organofunktionellen Silane der allgemeinen Formel II und gegebenenfalls I unter Eiskühlung gerührt. Im Anschluß daran wird die Metallverbindung der allgemeinen Formel III chelatisiert oder ohne Chelatligand zugegeben. Im Anschluß daran wird die hydrolytische Kondensation durchgeführt. Zu dieser Reaktionsmischung wird dann ein mit dem Rest R''' vernetzbares Präpolymer zugesetzt. Bevorzugterweise kann dann durch übliche Lacklösemittel die Viskosität der Mischung auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Die so erhaltene Mischung wird nun auf ein Substrat aufgetragen und ausgehärtet.

Vorzugsweise verwendet man zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtung 10 bis 95 Mol%, insbesondere 20 bis 90 Mol% und besonders bevorzugt 30 bis 90 Mol% der Komponente 1, 5 bis 75 Mol%, insbesondere 5 bis 60 Mol% und besonders bevorzugt 10 bis 40 Mol% der Komponente 2 und 0 bis 60 Mol%, insbesondere 0 bis 50 Mol% und besonders bevorzugt 0 bis 40 Mol% der Komponente 3 und höchstens 0 bis 70 Mol%, höchstens 0 bis 40 Mol% der Komponente 4.

Komponente 1 ist dabei entsprechend Anspruch 1 das vernetzbare Silan der allgemeinen Formel II. Komponente 2 ist die Metallverbindung der Formel III und Komponente 3 ist das nicht vernetzbare Silan der allgemeinen Formel I.

Besonders vorteilhaft ist es (Anspruch 3), wenn die hydrolytische Kondensation zunächst so durchgeführt wird, daß eine hydrolytische Vorkondensation mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge durchgeführt wird und dann das Präpolymer zugegeben wird und anschließend durch Zugabe von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise die Hydrolyse der verbleibenden hydrolysierbaren Gruppen bewirkt, weiterkondensiert.

Vorzugsweise erfolgt die Vorkondensation in Gegenwart eines Kondensationskatalysators. In bezug auf die Verfahrensführung mittels der Vorkondensation wird voll inhaltlich auf die DE-OS 38 28 098 Bezug genommen. Die vorliegende Erfindung schließt hierbei auch alle Kondensationskatalysatoren der vorstehend erwähnten Druckschrift mit ein.

Die Verarbeitung des Beschichtungsmaterials kann nun entweder sofort oder erst nach einigen Wochen erfolgen. Durch die bevorzugte erfindungsgemäße Verwendung der chelatisierten Metallverbindung wie der Quervernetzung ist es nun möglich, das Beschichtungsmaterial über einen Zeitraum von mehreren Wochen verarbeitbar zu halten. Die Beschichtung kann dann mit allen, aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, wie Tauchen, Fluten, Gießen, Schleudern, Spritzen, Walzen oder Aufstreichen durchgeführt werden. Als Substrate für die Beschichtung eignen sich beliebige Werkstoffe, wie z. B. Metalle, Kunststoffe, Keramik, Glas, Papier oder Holz. Die Beschichtung kann dabei in verschiedenen Schichten von z. B. 1 bis 100 µm, vorzugsweise 2 bis 30 µm aufgetragen werden. Bevorzugt ist es dabei (Anspruch 10), daß man die gehärtete Beschichtung chemisch und/oder physikalisch vorzugsweise mit Laser-(UV)-Strahlung, nachbehandelt.

Die Erfindung betrifft auch die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate. Erfindungsgemäß werden dazu Substrate mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren beschichtet.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Beschichtungsmaterial zum Herstellen von Beschichtungen auf Substraten. Gemäß den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 12 wird dazu aus den vorstehend beschriebenen organofunktionellen Silanen ein hydrolytisches Kondensat hergestellt und dann in einem zweiten Schritt zu diesem hydrolytischen Kondensat ein organisches vernetzbares Präpolymer des entsprechenden Restes R''' zugegeben. Es ist dabei wiederum, analog dem Verfahren, bevorzugt, daß die hydrolytische Kondensation zuerst in Form einer hydrolytischen Vorkondensation, der Komponenten 1 bis 4, mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse nötigen Wassermenge durchgeführt wird und daß anschließend das Präpolymer zugegeben und dann weiterkondensiert wird.

Das Beschichtungsmaterial kann dabei übliche Additive (Anspruch 15) und Kondensationskatalysatoren enthalten. Bei den üblichen Additiven ist es bevorzugt, organische Verdünnungsmittel, Verlaufmittel, Farbmittel, UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Viskositätsregler, Gleitmittel, Netzmittel, Antiabsetzmittel, Oxidationsinhibitoren oder Mischungen dieser Stoffe einzusetzen. Vorzugsweise erfolgt dabei die Vorkondensation im Falle der bevorzugten Ausführungsform nach Anspruch 3, in Gegenwart eines Kondensationskatalysators. Als Kondensationskatalysatoren eignen sich Protonen oder Hydroxylionen abspaltende Verbindungen und Amine. Die Erfindung schließt hierbei wieder alle in der DE-OS 38 28 098 offenbarten Kondensationskatalysatoren mit ein. Gemäß Anspruch 17 ist es vorteilhaft, daß die Viskosität auf 0 bis 50 mPa·s eingestellt wird, insbesondere auf ca. 15 mPa·s.

Mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterial bzw. mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Herstellen von beschichteten Substraten werden Beschichtungen auf Substraten erreicht, die sich neben hoher Kratz- und Abriebfestigkeit und ausgezeichneter Haftung auf verschiedenen Substraten (vor allem Glas und verschiedenen Metallen) vor allem durch ihre dauerhafte Haftung (nach verschiedenen Witterungstests) und sehr guter Beständigkeit gegenüber alkalischen Lösungen auszeichnen. Die Eigenschaften des beschichteten Materials bleiben erhalten, selbst wenn das Beschichtungsmaterial erst nach einer bestimmten Lagerzeit aufgetragen wird (mehrere Wochen). Da die Viskosität der Beschichtungsmasse nur sehr langsam steigt (von ca. 12 auf ca. 17 mPa·s nach 6 Wochen Lagerzeit), können auch nach 6 Wochen Lagerungen Beschichtungen mit hervorragenden Eigenschaften erhalten werden.

Das Beschichtungsmaterial läßt sich zudem sehr gut mit bekannten Farbstoffen einfärben sowie durch Zugabe von Aerosilen und ggf. Farbpigmenten (je nach Anforderung) zu Siebdruck-fähigen Pasten verarbeiten.

Bei den Farbstoffen sind besonders in alkoholisch-wässriger Lösung lösliche bevorzugt. Derartige Farbstoffe

sind z. B. von der Firma Ciba Ltd. unter dem Namen Orasolfarbstoffe im Handel.  
 Bevorzugt ist das Beschichtungsmaterial auch zum Auftragen einer Sperrschicht gegenüber H<sub>2</sub>S geeignet.  
 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher:

#### Beispiel 1

59,5 g Phenyltrimethoxysilan, 460,1 g Glycidylxypropyltrimethoxysilan und 26,9 g Aminopropyltriethoxysilan werden zusammengegeben und unter Eiskühlung gerührt. 147,8 g Aluminiumsekundärbutylat werden mit 78,1 g Acetessigsäureethylester versetzt und langsam zur Reaktionslösung zugegeben. Unter Rühren und bei Beibehaltung der Eiskühlung werden langsam 182,3 g Wasser vorsichtig zugegeben. Nach Abschluß der Hydrolyse werden 88,6 g Epoxidharz D.E.R. 330 (Dow Corning Company) in das Hydrolysat eingerührt.

Zur Einstellung der Lackeigenschaften können zu diesem Zeitpunkt übliche Lackadditive und Lösemittel (hochsiedende Alkohole und Glykolether) zugegeben werden.

Die Reaktionslösung kann dann durch übliche Verfahren auf verschiedene Substrate aufgebracht werden. Wird das Beschichtungsmaterial im Spritzverfahren auf gereinigte Messingbeschläge aufgebracht, werden nach dem Aushärten (2 Stunden, 160°C) farblose transparente Beschichtungen erhalten, die sich durch gute Haftung und Abriebbeständigkeiten auszeichnen.

#### Ergebnisse

- a) nach 130 Stunden Salzsprühnebeltest (DIN 50 021): keinerlei Korrosionsschäden auf der Oberfläche
- b) nach 3 Zyklen SO<sub>2</sub>-Test (Kesternichtest): einzelne Korrosionspunkte auf der Oberfläche, die im Bereich des Gitterschnitts verstärkt auftreten
- c) nach 200 Stunden Schwitzwassertest (DIN 50 017): Gt 0
- d) nach 24 Stunden Handschweißbetauung (in Anlehnung an ISO 4538-1978 (E)): einzelne, sehr wenige Korrosionspunkte auf der Oberfläche.

Mit diesem Beschichtungsmaterial wurde zum Test der Sperrwirkung gegen H<sub>2</sub>S auch ein Anlauftest für versilberte Artikel durchgeführt.

#### Anlauftest für versilberte Artikel

Begasung im "Anlaufkasten"  
 Volumen Anlaufkasten: 380 l (55 × 80 × 90 cm)  
 Luftzirkulation durch Ventilator

#### Durchführung des Anlauftests

Einstellen eines 2-l-Becherglases mit 0,2 ml Ammoniumpolysulfidlösung in 2 l vollentsalztem Wasser auf den Boden des Anlaufkastens.

#### Beurteilung des Anlaufverhaltens

1 Stunde – mehrere Tage  
 vergleichsweise zu reinen Silberoberflächen.

Im Vergleich zu den nach der DE 38 28 098 hergestellten Beschichtungen ist das Ergebnis des erfindungsge-  
 mäßen Beschichtungsmaterials deutlich überlegen, sowohl in bezug auf die Handschweißbetauung wie der  
 Topfzeit. Hervorzuheben ist auch die gute Sperrwirkung gegen H<sub>2</sub>S.

#### Durchgeführte Testmethoden

Die Beschichtungen wurden mit den folgenden Testmethoden nach ihrer Härte, ihrer Abriebfestigkeit, ihrer  
 Haftung und ihrer Beständigkeit nach Lagerung im Feuchtklima bewertet:

#### Bestimmung der Abriebfestigkeit (DIN 52 347)

Diese Verschleißprüfung nach dem Reibradverfahren dient zur Prüfung des Verhaltens von Glas und durch-  
 sichtigem Kunststoff gegen Gleitverschleiß. Die Prüfung wird an ebenen Flächen durchgeführt. Als Meßgröße  
 dient die Zunahme des Streulichtes. Die Probe wird, auf dem Drehteller des Verschleiß-Prüfgerätes liegend,  
 durch zwei sich in entgegengesetzter Richtung drehende Reibräder auf Gleitverschleiß beansprucht (100 Zy-  
 klen). Die Reibräder bestehen aus einem definierten feinkörnigen Schleifmittel (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), das in Gummi eingebet-  
 tet ist. Als Meßgröße für den Verschleiß dient die Zunahme der Streuung des transmittierten Lichtes, die durch  
 die Oberflächenveränderung während des Verschleißversuches bedingt ist. Sie ist zu messen als Grad der  
 gestreuten Transmission T<sub>d</sub> oder als Trübung T<sub>d</sub>.

#### Beurteilung der Haftung zum Substrat

Die Haftung der Beschichtungen zum Untergrund wurde nach drei verschiedenen Verfahren getestet:

a) Tesafilm-Abrißtest zur Überprüfung der Randhaftung. Ein Streifen eines handelsüblichen Tesafilms (Tesafix 6996) wird am Rand der einer unbeschädigten Stelle des Lackfilms angebracht, luftblasenfrei festgedrückt und dann unter einem Winkel von 90° ruckartig abgezogen. Sowohl der Tesastreifen, als auch die so behandelte Lackoberfläche wird auf vorhandenes bzw. abgezogenes Beschichtungsmaterial untersucht. Der Test kann mit neuem Tesafilm an der gleichen Stelle des beschichteten Substrats beliebig wiederholt werden (bis zu 20x).

b) Gitterschnittprüfung (DIN 53 151)

Der Gitterschnitt-Test ist eine einfache empirische Prüfung zur Beurteilung des Haftens von Lacken auf ihrem Untergrund. Ferner können die Sprödigkeit und andere Festigkeitseigenschaften des Lackes beurteilt werden. Hierzu wird mit einem Mehrschneidengerät ein bis auf den Untergrund durchgehendes Schnittmuster mit sechs Schnitten gezogen, so daß ein Gitter mit 25 Quadraten entsteht. Durch mikroskopische Betrachtung der Quadrate und ihren Vergleich mit Referenzbildern werden Gitterschnitt-Kennwerte von Gt 0 (sehr gute Haftung) bis Gt 5 (sehr schlechte Haftung) erhalten.

c) Tape Test (ASTM D 3359)

Diese Prüfung entspricht DIN 53151; vor Beurteilung des Schnittmusters wird jedoch ein Streifen eines handelsüblichen Tesafilms auf der Schnittstelle angebracht und schnell unter einem Winkel von 90° abgezogen. Die anschließende Beurteilung erfolgt nach dem oben erwähnten Prinzip.

#### "Schwitzwassertest" (DIN 50 017)

Die beschichtete Probe wird 14 Tage lang in einem Wärmeschrank bei 40°C und hoher Luftfeuchtigkeit gelagert. Anschließend wird die Haftung beurteilt und die Ritzhärte bestimmt. Liegen die gefundenen Werte im gleichen Bereich (der Gitterschnitt-Kennwert darf höchstens um eine Einheit abnehmen), wird der Test als bestanden gewertet.

#### Beispiel 2

5,9 g Phenyltrimethoxysilan, 48,4 g Glycidylxypropyltrimethoxysilan und 2,7 g Aminopropyltriethoxysilan werden zusammengegeben und unter Eiskühlung gerührt. 14,8 g Aluminiumsekundärbutylat werden mit 7,8 g Acetessigester versetzt und langsam zur Reaktionslösung zugegeben. Unter Rühren und bei Beibehaltung der Eiskühlung werden langsam 18,2 g Wasser vorsichtig zugegeben. Nach Abschluß der Hydrolyse werden 9,68 g Epoxidharz D.E.R. 330 (Dow Corning Company) in das Hydrolysat eingerührt.

Zur Einstellung der Lackeigenschaften können zu diesem Zeitpunkt übliche Lackadditive und Lösemittel (hochsiedende Alkohole und Glykolether) zugegeben werden.

Die Reaktionslösung kann dann durch übliche Verfahren auf verschiedene Substrate aufgebracht werden. Wird das Beschichtungsmaterial im Tauchverfahren auf im Ultraschallbad (Ethanol und Isopropanol als Lösemittel) gereinigte Silberplatten aufgebracht, werden nach dem Aushärten (2 Stunden, 160°C) farblose transparente Beschichtungen erhalten, die sich durch gute Haftung und Abriebbeständigkeiten auszeichnen und eine gute Sperrwirkung gegenüber H<sub>2</sub>S aufweisen.

#### Beispiel 3

17,8 g Phenyltrimethoxysilan, 138,3 g 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan, 9,9 g Aminopropyltriethoxysilan werden unter Eiskühlung gerührt. 44,33 g Aluminiumsekundärbutylat werden mit 23,4 g Acetessigester versetzt und zur Reaktionsmischung gegeben. Nach Zugabe von 3 g und dann 6 g Wasser wird jeweils 15 min unter Eiskühlung gerührt; nach weiterer Zugabe von 48,6 g Wasser 2 h bei Raumtemperatur weitergerührt.

Zur Mischung werden jetzt 26,79 g Epoxidharz und 0,54 g eines Verlaufmittels gegeben. Durch übliche Lacklösemittel wird die Viskosität der Mischung auf ca. 10 mPa·s eingestellt.

Vergleichbare Beschichtungsergebnisse erhält man mit den in der Tabelle ausgeführten Beschichtungsmaterialien.

#### Beispiel 4

23,80 g Phenyltrimethoxysilan, 37,25 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 7,39 g Aluminiumsekundärbutylat werden in einem 3-Halskolben unter Eiskühlung miteinander vermischt. Dann werden 19,23 g destilliertes Wasser zunächst sehr langsam (1/3 der Menge innerhalb von 15 min) dann etwas schneller (Restmenge in ca. 5 min) zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur werden 0,16 g eines Verlaufmittels, 14,61 g Essigsäureethylester, 4 g Tetraacrylat und 2,8 g eines Photoinitiators nacheinander zugegeben. Es entsteht eine klar, niedrigviskose Lösung. Diese wird im Tauchverfahren auf eine Glasplatte aufgetragen und photochemisch mit thermischer Nachbehandlung (entweder 45 min/130°C oder mittels IR-Strahlung) ausgehärtet.

Auf diese Weise hergestellte Beschichtungen sind farblos, klar und hochtransparent. Sie zeichnen sich aus durch hohe Wisch- und Abriebfestigkeit, gute Chemikalienbeständigkeit sowie einer dauerhaft guten Haftung zum Substrat auch nach verschiedenen Bewitterungstests.



Tabelle

Zusammensetzung	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Phenyltrimethoxysilan	35,7 g	11,9 g	-	-
Propyltrimethoxysilan	-	-	28,6 g	28,6 g
3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan	297,8 g	99,3 g	127,5 g	127,5 g
Aminopropyltriethoxysilan	-	-	9,9 g	9,9 g
Al(OBu <sup>s</sup> ) <sub>3</sub>	88,7 g	29,6 g	33,3 g	33,3 g
Komplexierung	46,85 g <sup>1)</sup>	15,6 g <sup>1)</sup>	23,4 g <sup>1)</sup>	23,4 g <sup>1)</sup>
Wasser	6g/12g/97g	2 g/4 g/32 g	3 g/6 g/49 g	3 g/6 g/49 g
Epoxidharz	53,7 g <sup>3)</sup>	35,8 <sup>3)</sup>	25,8 g <sup>4)</sup>	51,6 g <sup>4)</sup>
Verlaufsmittel	1,1 g	0,4 g	0,5 g	0,5 g

Tabelle

Zusammensetzung	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
Phenyltrimethoxysilan	17,8 g	53,5 g	53,5 g	5,9 g
Propyltrimethoxysilan	-	-	-	-
3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan	149,9 g	95,7 g	95,7 g	46,1 g
Aminopropyltriethoxysilan	-	9,9 g	-	3,3 g
Al(OBu <sup>s</sup> ) <sub>3</sub>	44,3 g	44,3 g	44,3 g	14,8 g
Komplexierung	18,0 g <sup>2)</sup>	23,4 g <sup>1)</sup>	23,4 g <sup>1)</sup>	7,8 g <sup>1)</sup>
Wasser	3g/6g/49g	3 g/6 g/49 g	3 g/6 g/49 g	1 g/2 g/16 g
Epoxidharz	26,9 g <sup>3)</sup>	26 g <sup>3)</sup>	25 g <sup>3)</sup>	8,9 g <sup>5)</sup>
Verlaufsmittel	0,6 g	0,6 g	0,5 g	0,2 g

Tabelle

Zusammensetzung	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16
Phenyltrimethoxysilan	8,9 g	26,8 g	53,5 g	-
Propyltrimethoxysilan	-	-	-	-
3-Glycidyloxypropyltri-methoxysilan	72,4 g	50,3 g	100,6 g	170,1 g
Aminopropyltriethoxy-silan	3,3 g	5,0 g	10,0 g	-
Al(OBu <sup>s</sup> ) <sub>3</sub>	22,2 g	22,2 g	44,3 g	44,3 g
Komplexierung	11,7 g <sup>1)</sup>	11,7 g <sup>1)</sup>	23,4 g <sup>1)</sup>	23,4 g <sup>1)</sup>
Wasser	1,5g/3g/24g	1,5g/3g/24g	3 g/6 g/49 g	3g/6g/49g
Epoxidharz	13,6 g <sup>6)</sup>	14,5 g <sup>6)</sup>	28,9 g <sup>4)</sup>	21,4 g <sup>3)</sup>
Verlaufsmittel	0,3 g	0,3 g	0,6 g	0,6 g

<sup>4)</sup> Araldyt GY 260  
<sup>5)</sup> Lekuterm 18 X  
<sup>6)</sup> D.E.R. 331

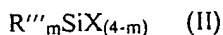
<sup>1)</sup> Acetessigester  
<sup>2)</sup> Acetylacetonat  
<sup>3)</sup> D.E.R. 330

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von funktionellen Beschichtungen mit organofunktionellen Silanen einer Metallverbindung und schwerflüchtigen Oxiden, **gekennzeichnet durch** die Kombination folgender Merkmale:

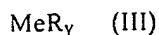
a) daß man eine hydrolytische Kondensation, ggf. in Anwesenheit eines Kondensationskatalysators und/oder von Additiven, von folgenden Komponenten

1. mindestens einem vernetzbaren organofunktionellen Silan der Formel (II)



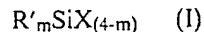
in der die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $-NR''_2$  ( $R'' = H$  und/oder Alkyl) bedeuten und die Reste  $R'''$ , die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl, Arylalkinyl oder Alkinylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe  $-NR''$  unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppen tragen können und m den Wert 1, 2 oder 3 hat, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren, wobei der Rest  $R'''$  und/oder der Substituent ein vernetzbarer Rest bzw. Substituent sein muß, in einer Menge von 10 bis 95 Mol%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten;

2. mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel III



in welcher Me ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe Al, Zr, Ti ist, wobei y im Falle von Al Aluminium 3 ist und für Zirkon und Titan 4 und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acyloxy oder Hydroxy bedeuten, wobei die soeben genannten Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein können und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren und/oder einem gegebenenfalls komplexierten Metallsalz einer anorganischen oder organischen Säure, in einer Menge von 5 bis 75 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten,

3. gegebenenfalls mindestens einem nicht vernetzbaren organofunktionellen Silan der Formel I



in der die Gruppen X die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $-NR''_2$  ( $R'' = H$  und/oder Alkyl) bedeuten und die Reste  $R'$ , die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe  $-NR''$  unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-Gruppen tragen können und m den Wert 1, 2 oder 3 hat, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren, in einer Menge von 0 bis 60 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten und

4. gegebenenfalls einem oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, schwerflüchtigen Oxid eines Elementes der Hauptgruppe Ia bis Va oder der Nebengruppen IIb, IIIb, Vb bis VIIIb des Periodensystems, mit Ausnahme von Al, und/oder einer oder mehrerer im Reaktionsmedium löslichen, unter den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindungen eines dieser Elemente, in einer Menge von 0 bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten;

durchführt;

b) daß man zu diesem hydrolytischen Kondensat ein organisches vernetzbares Präpolymer zugibt, wobei die reagierenden vernetzbaren Gruppen des Restes  $R'''$  und/oder des vernetzbaren Substituenten am Rest  $R'''$  mit denen am Präpolymer vernetzbar sind, und das Präpolymer in einer Menge von 2 bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten, zusetzt;

c) die so erhaltene Beschichtungslösung auf ein Substrat aufbringt und anschließend aushärtet.

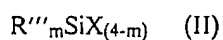
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindung der allgemeinen Formel III (Komponente 2) in chelatisierter Form zugegeben wird.

3. Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß statt der Verfahrensschritte a) und b) zunächst eine hydrolytische Vorkondensation mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge durchgeführt wird, dann das Präpolymer zugegeben wird und anschließend durch Zugabe von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise die Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt, sowie ggf. eines Kondensationskatalysators weiterkondensiert.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf die Gesamtmolzahl der Ausgangskomponenten bevorzugt 20 bis 90, insbesondere 30 bis 90 Mol-% der Komponente 1, 5 bis 60 Mol-%, insbesondere 10 bis 40 Mol-%, der Komponente 2, 0 bis 50 Mol-%, insbesondere 0 bis 40 Mol-% der Komponente 3 und höchstens 0 bis 40 Mol-% der Komponente 4 verwendet werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolytische Kondensation bzw. die Weiterkondensation in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vorkondensation eingesetzte Wassermenge mittels feuchtigkeitshaltiger Adsorbentien, wasserhaltiger organischer Lösungsmittel, Salzhydraten oder wasserbildender Systeme eingetragen wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive ausgewählt sind aus organischen Verdünnungsmitteln, Verlaufmitteln, Färbemitteln, UV-Stabilisatoren, Füllstoffen, Viskositätsreglern, Gleitmitteln, Netzmitteln, Antiabsetzmitteln oder Oxidationsinhibitoren oder Mischungen davon.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Substratoberfläche vor der Aufbringung des Beschichtungsmaterials mit einem Primer behandelt, ausheizt, auslaugt, mittels wäßriger bzw. organischer Medien vorreinigt und/oder einer elektrischen Entladung aussetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Beschichtung durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur bis 200°C, vorzugsweise 60 bis 160°C und/oder durch Behandlung mit Strahlung, vorzugsweise IR-, UV- oder Mikrowellen, härtet.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die gehärtete Beschichtung chemisch und/oder physikalisch, vorzugsweise mit Laser-(UV)-Strahlung, nachbehandelt.
11. Beschichtete Substrate, insbesondere mit kratzfesten Beschichtungen versehene Substrate, erhältlich nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 10.
12. Beschichtungsmaterial zur Herstellung von Beschichtungen auf Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß es erhalten worden ist durch hydrolytische Kondensation, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationskatalysators und/oder üblichen Additiven von folgenden Komponenten
1. mindestens einem vernetzbaren organofunktionellen Silan der Formel (II),



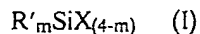
in der die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder  $-\text{NR}''_2$  ( $R'' = \text{H}$  und/oder Alkyl) bedeuten und die Reste  $R'''$ , die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl, Arylalkinyl oder Alkinylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe  $-\text{NR}''$  unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxy carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppen tragen können und m den Wert 1, 2 oder 3 hat, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren, wobei der Rest  $R'''$  und/oder der Substituent ein vernetzbarer Rest bzw. Substituent sein muß, in einer Menge von 10 bis 95 Mol%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten;

2. mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel III



in welcher Me ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe Al, Zr, Ti ist, wobei y im Falle von Aluminium 3 und im Falle von Ti und Zr 4 ist und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acyloxy oder Hydroxy bedeuten, wobei die soeben genannten Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein können und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren und/oder einem gegebenenfalls komplexierten Aluminiumsalz einer anorganischen oder organischen Säure, in einer Menge von 5 bis 75 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten,

3. gegebenenfalls mindestens einem nicht vernetzbaren organofunktionellen Silan der Formel I



in der die Gruppen X die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder  $-\text{NR}''_2$  ( $R'' = \text{H}$  und/oder Alkyl) bedeuten und die Reste  $R'$ , die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe  $-\text{NR}''$  unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxy carbonyl-Gruppen tragen können und m den Wert 1, 2 oder 3 hat, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren, in einer Menge von 0 bis 60 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten und

4. gegebenenfalls einem oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, schwerflüchtigen Oxid eines Elementes der Hauptgruppe Ia bis Va oder der Nebengruppen IIb, IIIb, Vb bis VIIb des Periodensystems, mit Ausnahme von Al, und/oder einer oder mehrerer im Reaktionsmedium löslichen, unter den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindungen eines dieser Elemente, in einer Menge von 0 bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten;

durchführt;

b) daß man zu diesem hydrolytischen Kondensat ein organisches Präpolymer zugibt, wobei die reagierenden vernetzbaren Gruppen des Restes  $R'''$  und/oder des vernetzbaren Substituenten am Rest  $R'''$  mit denen am Präpolymer gleichnamig sind,

und das Präpolymer in einer Menge von 2 bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten, zugesetzt;

c) die so erhaltene Beschichtungslösung ein Substrat aufbringt und anschließend aushärtet.

13. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindung der allgemeinen Formel III (Komponente 2) in chelatisierter Form zugegeben wird.

14. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des hydrolytischen Kondensats zuerst eine hydrolytische Vorkondensation der Komponenten 1-4, mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge durchgeführt wird, dann das Präpolymer zugegeben wird, und daß anschließend durch Zugabe von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise die Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt, sowie ggf. eines Kondensationskatalysators weiterkondensiert worden ist.

15. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive ausgewählt sind aus organischen Verdünnungsmitteln, Verlaufmitteln, Färbemitteln, UV-Stabilisatoren, Füllstoffen, Viskositätsreglern, Gleitmitteln, Netzmitteln, Antiabsetzmitteln, Oxidationsinhibitoren oder Mischungen davon.

16. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Kondensationskatalysator ein saurer oder basischer Kondensationskatalysator ist.

17. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität auf 5 bis 50 mPa·s eingestellt wird.